

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Eur päisches Patentamt
Eur pean Patent Office
Office européen des brev ts

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 055 695
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81810514.0

(51) Int. Cl.³: C 07 F 9/38

(22) Anmeldetag: 22.12.81

(30) Priorität: 30.12.80 US 221224

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.07.82 Patentblatt 82/27

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU SE

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Maier, Ludwig, Dr.
Im Lee 28
CH-4144 Arlesheim(CH)

(54) Verfahren zur Herstellung von N-phosphonomethylglycin.

(57) Es wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin beschrieben. Bei diesem Verfahren wird ein am Stickstoff durch einen hydrogenolytisch abspaltbaren Rest substituiertes Glycin in einem wässrigen sauren Reaktionsmedium mit Formaldehyd und phosphoriger Säure zunächst zu einem entsprechenden N-substituierten N-Phosphonomethylglycin umgesetzt, aus welchem dann der ursprünglich am Stickstoff vorhandene Substituent hydrogenolytisch abgespalten wird.

N-Phosphonomethylglycin ist ein herbizider Wirkstoff mit einem breiten Wirkungsspektrum, das nur wenig oder gar keine Resteffekte aufweist.

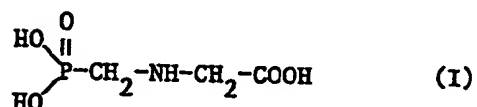
EP 0 055 695 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5- 13239/=

Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin der Formel I



durch Umsetzung eines N-substituierten Glycins mit Formaldehyd und phosphoriger Säure zum entsprechenden N-substituierten N-Phosphonomethylglycin und anschliessende Abspaltung des ursprünglich vorhandenen Substituenten am Stickstoff.

N-Phosphonomethylglycin ist ein Herbizid mit einem breiten Spektrum, das nur wenig oder gar keine Resteffekte aufweist. Seine Herstellung und Verwendung ist in der belgischen Patentschrift 774.349 beschrieben.

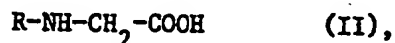
Es ist bekannt, dass bei der Umsetzung von Glycin, Formaldehyd und phosphoriger Säure im Molverhältnis 1:1:1 anstelle des gewünschten N-Phosphonomethylglycins in der Hauptsache N,N-Bis-Phosphonomethylglycin gebildet wird (vgl. DE-OS 23 37 289). Dieses Produkt lässt sich dann durch Oxydation (US-PS 3,969,398) oder elektrolytisch (DE-OS 23 63 634) in Phosphonomethylglycin überführen.

Um die mit dem vorgenannten Verfahren verbundenen Schwierigkeiten zu überwinden, wurde auch bereits vorgeschlagen, N-Phosphomethylglycin in der Weise herzustellen, dass man zunächst ein N-substituiertes Glycin mit Formaldehyd und phosphoriger Säure zum entsprechenden

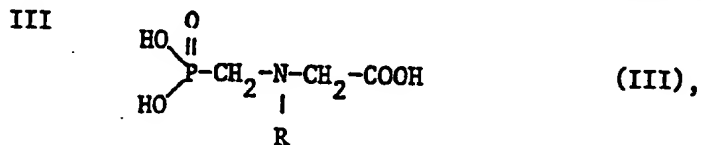
N-substituierten N-Phosphonomethylglycin umsetzte und aus diesem dann anschliessend den ursprünglich vorhandenen Substituenten am Stickstoff abspaltete. So wird beispielsweise in der DE-OS 23 37 289 die Herstellung von N-Phosphonomethylglycin durch Umsetzung von N-Benzyl-äthylglycinat mit Formaldehyd und phosphoriger Säure unter gleichzeitiger Hydrolyse der Estergruppe zu N-Benzyl-N-phosphonomethylglycin und anschliessende Abspaltung der Benzylgruppe als Benzylbromid mit starker Bromwasserstoffsäure beschrieben. Auf diese Weise wird N-Phosphonomethylglycin in einer Ausbeute von etwa 40% erhalten. Dieses Verfahren ist wegen der niedrigen Ausbeute und im Hinblick auf die lacrimatorische Wirkung des als Nebenprodukt gebildeten Benzylbromids für eine technische Herstellung von N-Phosphonomethylglycin nicht vorteilhaft.

Es ist daher das Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, durch das N-Phosphonomethylglycin in guter Ausbeute und unter Bildung leicht zu handhabender umweltfreundlicher Nebenprodukte hergestellt werden kann.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, N-Phosphonomethylglycin in der Weise herzustellen, dass man ein N-substituiertes Glycin der Formel II



in welcher R einen hydrogenolytisch abspaltbaren Rest darstellt, in einem wässrigen sauren Reaktionsmedium mit Formaldehyd und phosphoriger Säure zu einem N-substituierten N-Phosphonomethylglycin der Formel



in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt und anschliessend den Rest R hydrogenolytisch abspaltet.

Bei der Umsetzung des N-substituierten Glycins der Formel II mit Formaldehyd und phosphoriger Säure wird als wässriges, saures Reaktionsmedium zweckmässig eine nicht oxydierende wässrige Mineralsäure, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, verwendet. Unter den vorgenannten Mineralsäuren sind die Halogenwasserstoffsäuren wegen ihrer Flüchtigkeit besonders vorteilhaft zu verwenden. Ein besonders bevorzugtes wässriges saures Reaktionsmedium ist wässrige Salzsäure.

Die Umsetzung eines N-substituierten Glycins der Formel II mit Formaldehyd und phosphoriger Säure wird bei erhöhten Temperaturen, vorteilhaft bei 70-120°C, durchgeführt. Vorzugsweise wird eine Reaktionstemperatur im Bereich von 90°C bis Rückflusstemperatur des Reaktionsmediums verwendet.

Der für die Reaktion benötigte Formaldehyd kann als 30-40%ige wässrige Lösung oder als Paraformaldehyd eingesetzt werden. Es wird im wesentlichen die äquivalente Menge oder ein Ueberschuss von bis zu 300 % verwendet. Nach beendeter Umsetzung kann das Reaktionsprodukt durch Eindampfen des Reaktionsgemisches und Kristallisation des Rückstandes aus Wasser gewonnen werden. Man kann jedoch auch auf eine Isolierung des N-substituierten N-Phosphonomethylglycins der Formel III verzichten und die Reaktionslösung entweder unmittelbar oder nach Entfernung eines Teils des Wassers für die nachfolgende hydrogenolytische Abspaltung des Restes R verwenden.

Der Rest R kann grundsätzlich jeden beliebigen hydrogenolytisch abspaltbaren Rest darstellen. Als Beispiele für hydrogenolytisch abspaltbare Reste R seien 1-Arylalkylgruppen, wie Benzyl, 1-Phenyläthyl, 1-Phenylpropyl, Naphthylmethyl, 1-Naphthyläthyl, oder 1-Naphthylpropyl genannt. Ferner kann R die entsprechenden 1,1-Diarylalkylgruppen, insbesondere die Diphenylmethylgruppe, sowie die

Triphenylmethylgruppe (Trityl) darstellen, wobei die in den vorgenannten Gruppen vorkommenden Arylreste übliche, gegen katalytisch erregten Wasserstoff inerte Substituenten tragen können.

Die Debenzylierung wird vorteilhaft ebenfalls in wässrigem Medium bei Raumtemperatur oder mässig erhöhter Temperatur bei Normaldruck oder erhöhtem Druck durchgeführt. Als Katalysatoren können die üblichen, für die hydrogenolytische Abspaltung der vorgenannten Reste geeigneten Katalysatoren verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Palladium, Platin oder Raney-Nickel. Diese Katalysatoren können mit oder ohne einen inerten Träger verwendet werden. Es ist auch möglich, die vorgenannten Metalle, insbesondere Palladium und Platin, aus ihren Salzen oder Oxyden durch Behandeln mit Wasserstoff freizusetzen. Für die erfindungsgemässe Debenzylierung sind insbesondere Palladium-Katalysatoren, wie Palladium auf Kohle oder Palladium auf Bariumsulfat geeignet. Nach beendigter Debenzylierung wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Man erhält auf diese Weise praktisch reines N-Phosphonomethylglycin.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren wird es möglich, N-Phosphonomethylglycin in sehr guter Ausbeute herzustellen. Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erzielbare Verbesserung der Ausbeute beruht einerseits auf der Verwendung von unverestertem N-substituiertem Glycin und andererseits auf der Abspaltung des Restes R durch Hydrogenolyse. Ferner wird durch die hydrogenolytische Abspaltung des Restes R als Nebenprodukt ein araliphatischer Kohlenwasserstoff erhalten, der sich ohne Schwierigkeiten aus dem wässrigen Reaktionsgemisch abtrennen lässt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird durch das folgende Beispiel näher erläutert.

Beispiel:a) Herstellung von N-Benzyl-N-phosphonomethylglycin

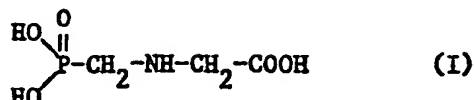
In einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Reaktionsgefäß werden 101,0 g (0,5 Mol) N-Benzylglycinhydrochlorid und 41,0 g phosphorige Säure in 500 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser gelöst. Dann wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und unter Rühren während 30 Minuten 160 ml 35%ige wässrige Formaldehydlösung zugetropft und 4 Stunden bei Rückflusstemperatur nachgerührt. Danach wird die trübe Lösung filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Der harzige Rückstand (149 g) wird aus 1000 ml Wasser kristallisiert. Es werden 93,5 g N-Benzyl-N-phosphonomethylglycin vom Schmelzpunkt 203-206°C (Zers.) erhalten. Aus dem Filtrat werden durch Eindampfen im Vakuum und Kristallisation des harzigen Rückstandes aus Wasser weitere 23,3 g N-Benzyl-N-phosphonomethylglycin erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt somit 116,8 g (90,1% der Theorie).

b) Herstellung von N-Phosphonomethylglycin

In einem Hydrierungsgefäß (Schüttelbirne) wird eine Lösung von 51,8 g (0,2 Mol) N-Benzyl-N-Phosnonomethylglycin in 500 ml Wasser nach Zugabe von 5,0 g Palladium-auf-Kohle (5%ig) bei Raumtemperatur mit Wasserstoff behandelt. Es werden während 45 Stunden 4,89 l (109% der Theorie) Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wird abfiltriert und zweimal mit je 500 ml Wasser ausgekocht. Durch Eindampfen der vereinigten Filtrate im Vakuum werden 33,5 g (99% der Theorie) N-Phosphonomethylglycin als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 309-312°C (Zers.) erhalten.

Patentansprüche

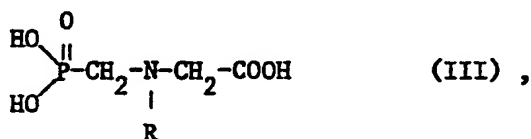
1. Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin der Formel I



durch Umsetzung eines N-substituierten Glycins mit Formaldehyd und phosphoriger Säure zum entsprechenden N-substituierten N-Phosphonomethylglycin und anschliessende Abspaltung des ursprünglich vorhandenen Substituenten am Stickstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man ein N-substituiertes Glycin der Formel II



in welcher R einen hydrogenolytisch abspaltbaren Rest darstellt, in einem wässrigen sauren Reaktionsmedium mit Formaldehyd und phosphoriger Säure zu einem N-substituierten N-Phosphonomethylglycin der Formel III



in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt und anschliessend den Rest R hydrogenolytisch abspaltet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein N-substituiertes Glycin der Formel II verwendet, in welcher eine 1-Arylalkylgruppe, eine 1,1-Diarylalkylgruppe oder die Triphenylmethylgruppe darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein N-substituiertes Glycin der Formel II verwendet, in welcher R die Benzylgruppe, die Diphenylmethylgruppe oder die Triphenylmethylgruppe bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein N-substituiertes Glycin der Formel II verwendet, in welcher R die Benzylgruppe bedeutet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung eines N-substituierten Glycins der Formel II mit Formaldehyd und phosphoriger Säure bei 70-120°C durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung eines N-substituierten Glycins der Formel II mit Formaldehyd und phosphoriger Säure bei einer Temperatur im Bereich von 90°C bis Rückflusstemperatur des Reaktionsmediums durchführt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Debenzylierung in einem wässrigen Reaktionsmedium mit Palladium, Platin oder Raney-Nickel als Katalysator durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Debenzylierung Palladium als Katalysator verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0055695

Nummer der Anmeldung

EP 81 81 0514

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|---------------------------|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| DY | <u>DE - A - 2 337 289 (I.C.I.)</u> * Insgesamt * -- | 1-8 | C 07 F 9/38 |
| Y | <u>US - A - 3 927 080 (VAN R. GAERT- NER)</u> * Insgesamt * -- | 1-8 | |
| Y | <u>FR - A - 1 319 140 (F. HOFFMAN - LA ROCHE)</u> * Beispielen 1c, 2c, 3c; Zusammen- fassung * ---- | 1-8 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) |
| | | | C 07 F 9/00 C 07 C 101/00 |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | 8: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Recherchenort Den Haag | | Abschlußdatum der Recherche 25-03-1982 | Prüfer BESLIER |

Code: 239-63313

EUROPEAN PATENT OFFICE

PATENT APPLICATION NO. EP 0, 055, 695 A1

Int. Cl.³: C 07 F 9/38

Application No.: 81810514.0

Application Date: December 22, 1981

Publication Date: July 7, 1982
Bulletin No. 82/27

Priority:
Date: December 30, 1980
Country: US
No.: 221224

Designated States: AT, BE, CH, DE, FR, GB,
IT, LI, LU, SE

Applicant: CIBA-GEIGY AG
Patent Division,
P.O. Box CH-4002 Basel (CH)

METHOD FOR PREPARATION OF N-PHOSPHONOMETHYLGLYCINE

Inventors:

Dr. Ludwig Maler

Im Lee 28

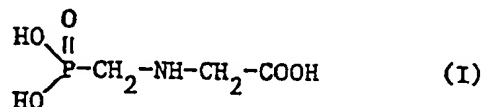
CH-4144 Arlesheim (CH)

An improved method for preparation of N-phosphonomethylglycine is described. In this method a glycine substituted at the nitrogen by a hydrogenolytically removable residue is reacted in an aqueous acidic reaction medium with formaldehyde and phosphorous acid first to a corresponding N-substituted N-phosphonomethylglycine, from which the substituent originally present at the nitrogen is hydrogenolytically removed.

N-phosphonomethylglycine is a herbicidal agent with a broad spectrum of action, which has low or no residual effects.

Method for Preparation of N-Phosphonomethylglycine

The present invention concerns an improved method for preparation of N-phosphonomethylglycine of Formula I



through the reaction of a N-substituted glycine with formaldehyde and phosphorous acid to the corresponding N-phosphonomethylglycine followed by removal of the substituent originally present at the nitrogen.

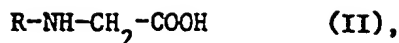
N-phosphonomethylglycine is a herbicide with a broad spectrum, which has only a low residual effect or does not have any residual effect at all. Its preparation and use is described in Belgian Patent No. 744,349.

It is known that in the reaction of glycine, formaldehyde and phosphorous acid in a 1:1:1 mol ratio mainly N, ~~N-bisphosphonomethylglycine~~ is formed instead of the desired N-phosphonomethylglycine (see DE-OS 23 37 289). This product can be converted to phosphonomethylglycine by oxidation (US-PS 3,969,398) or electrolytically (DE-OS 23 63 634).

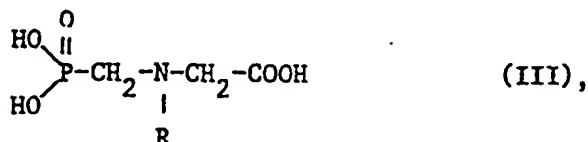
To overcome the problems connected with this method, there was already a proposal to prepare N-phosphonomethylglycine by first reacting a N-substituted glycine with formaldehyde and phosphorous acid to the corresponding N-substituted N-phosphonomethylglycine and then removing the substituent originally present at the nitrogen from it. For example, the preparation of N-phosphonomethylglycine by the reaction of N-benzylethyl glycinate with formaldehyde and phosphorous acid with simultaneous hydrolysis of the ester group to N-benzyl-N-phosphonomethylglycine followed by elimination of the benzyl group as benzyl bromide with strong hydrobromic acid is described in DE-OS 23 37 289. N-phosphonomethylglycine is obtained in a yield of about 40% in this way. This method is not advantageous for industrial preparation of N-phosphonomethylglycine because of the low yield and the lacrimatory effect of the benzyl bromide formed as byproduct.

For this reason, the goal of this invention is to make available a method by which N-phosphonomethylglycine can be prepared in good yield and with the formation of environmentally friendly byproducts that are easy to handle.

In accordance with the invention, it is proposed that N-phosphonomethylglycine be made by reacting a N-substituted glycine for Formula II



in which R represents a hydrogenolytically removable residue, in an aqueous acidic reaction medium with formaldehyde and phosphorous acid to a N-substituted N-phosphonomethylglycine of Formula III



in which R has the meaning given above, and then hydrogenolytically removing the residue R.

In the reaction of the N-substituted glycine of Formula II with formaldehyde and phosphorous acid a nonoxidizing aqueous mineral acid such as hydrochloric acid, hydrobromic acid, hydroiodic acid, sulfuric acid and phosphoric acid, is expediently used as the aqueous acidic reaction medium. Among these mineral acids, the haloacids are particularly advantageously used because of their volatility. An especially preferred aqueous acidic reaction medium is aqueous hydrochloric acid.

The reaction of a N-substituted glycine of Formula II with formaldehyde and phosphorous acid is carried out at elevated temperatures, advantageously at 70-120°C. Preferably a reaction temperature in the range of 90°C to the reflux temperature of the reaction medium is used.

The formaldehyde needed for the reaction can be used as a 30-40% aqueous solution or as paraformaldehyde. Essentially, the equivalent amount or an excess of up to 300% is used. After the end of the reaction, the reaction product can be recovered by

evaporating the reaction mixture and crystallization of the residue from water. However, one can also skip the isolation of the N-substituted N-phosphonomethylglycine of Formula III and use the reaction solution for the subsequent hydrogenolytic elimination of the residue R either directly or after the removal of a part of the water.

Residue R can basically be any desired hydrogenolytically removable residue. Examples of hydrogenolytically removable residues R include 1-arylalkyl groups such as benzyl, 1-phenylethyl, 1-phenylpropyl, naphthylmethyl, 1-naphthylethyl, or 1-naphthylpropyl. In addition, R can be the corresponding 1,1-diarylalkyl groups, especially the diphenylmethyl group, as well as the triphenylmethyl group (trityl), where the alkyl residues that are present in these groups can bear the customary substituents that are inert with respect to catalytically activated hydrogen.

The debenzylation is likewise advantageously carried out in an aqueous medium at room temperature or moderately elevated temperature at normal pressure or elevated pressure. The usual catalysts that are suitable for hydrogenolytic removal of the above-mentioned residue can be used as catalyst. Suitable catalysts are, for example, palladium, platinum or Raney nickel. The catalysts can be used with or without an inert support. It is also possible to release these metals, especially palladium and platinum, from their salts or oxides by treatment with hydrogen. For the debenzylation in accordance with the invention, palladium catalysts such as palladium on carbon or palladium on barium sulfate are especially suitable. After the end of debenzylation, the catalyst is separated by filtration and

the filtrate is evaporated until dry. In this way one obtains practically pure N-phosphonomethylglycine.

Through the method in accordance with the invention it becomes possible to prepare N-phosphonomethylglycine in a very good yield. The improvement of yield that can be achieved with the method in accordance with the invention derives, on the one hand, from the use of unesterified N-substituted glycine and on the other from the removal of the residue R by hydrogenolysis. In addition, through the hydrogenolytic removal of residue R an araliphatic hydrocarbon is obtained as a byproduct, which can be separated from the aqueous reaction mixture without problems.

The method in accordance with the invention is illustrated in the more detail by the following example.

Example:

a) Preparation of N-benzyl-N-phosphonomethylglycine

In a reaction vessel provided with a stirrer and reflux condenser, 101.0 g (0.5 mol) N-benzylglycine hydrochloride and 41.0 g phosphorous acid are dissolved in 500 ml concentrated hydrochloric acid and 100 ml water. Then the mixture is heated to the reflux temperature and 160 ml 35% aqueous formaldehyde solution is added by drops over a period of 30 min while stirring and then stirring is continued for 4 h at the reflux temperature. Then the turbid solution is filtered and concentrated until dry on a rotary evaporator. The resinous residue (149 g) is crystallized from 1000 ml water. 93.5 g N-benzyl-N-phosphonomethylglycine with a melting point of 203-206°C (dec.) is obtained. An additional 23.3 g N-benzyl-N-phosphonomethylglycine is obtained from the filtrate by vacuum evaporation and crystallization of the resinous residue from water. The total yield is thus 116.8 g (90.1% of theory).

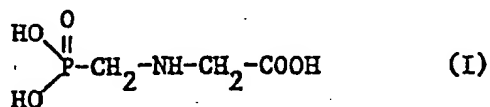
b) Preparation of N-phosphonomethylglycine

A solution of 51.8 g (0.2 mol)

N-benzyl-N-phosphonomethylglycine in 500 ml water after the addition of 5.0 g palladium-on-carbon (5%) is treated with hydrogen at room temperature in a hydrogenation vessel (shaking bottle). Over 45 h 4.89 l (109% of theory) of hydrogen is taken up. The catalyst is filtered out and boiled twice with 500 ml water each time. By vacuum evaporation of the combined filtrates 33.5 g (99% of theory) N-phosphonomethylglycine is obtained as a white powder with a melting point of 309-312°C (dec.).

Claims

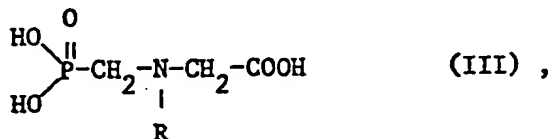
1. A method for preparation of N-phosphonomethylglycine of Formula I



by the reaction of a N-substituted glycine with formaldehyde and phosphorous acid to the corresponding N-substituted N-phosphonomethylglycine followed by removal of the substituent originally present at the nitrogen, which is characterized by the fact that a N-substituted glycine of Formula II



in which R is a hydrogenolytically removable residue, is reacted in an aqueous acidic reaction medium with formaldehyde and phosphorous acid to a N-substituted N-phosphonomethylglycine of Formula III



in which R has the meaning given above, and then the residue R is hydrogenolytically removed.

2. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that a N-substituted glycine of Formula II, in which [R] represents a 1-arylalkyl group, a 1,1-diarylalkyl group or the triphenylmethyl group, is used.

3. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that a N-substituted glycine of Formula II, in which R means the benzyl group, diphenylmethyl group or triphenylmethyl group, is used.

4. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that a N-substituted glycine of Formula II, in which R means the benzyl group, is used.

5. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the reaction of a N-substituted glycine of Formula II is carried out with formaldehyde and phosphorus acid at 70-120°C.

6. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the reaction of a N-substituted glycine of Formula II with formaldehyde and phosphorous acid is carried out at a temperature in the range of 90°C up to the reflux temperature of the reaction mixture.

7. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the debenzylation is carried out in an aqueous medium with palladium, platinum or Raney nickel as catalyst.

8. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that palladium is used as catalyst for the debenzylation.

EUROPEAN SEARCH REPORT

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|---|---|-------------------|--|
| Category | Citation of document with indication where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int Cl ⁵) |
| DY | DE - A - 2 337 289 (I.C.I.) * The whole document * | 1-8 | C 07 F 9/38 |
| | -- | | |
| Y | US - A - 3 927 080 (VAN R. GAERT- NER) * The whole document * | 1-8 | |
| | -- | | |
| Y | FR - A - 1 319 140 (F. HOFFMAN - LA ROCHE) * Examples 1c, 2c, 3c; Summary * | 1-8 | |
| | ---- | | |
| The present search report has been drawn up for all claims. | | | <p>TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int Cl⁵)</p> <p>C 07 F 9/00 C 07 C 101/00</p> |
| Place of search | Date of completion of the search | Examiner | |
| The Hague | March 25, 1982 | BESLIER | |
| <p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X: Particularly relevant if taken alone. T: Theory or principle underlying the invention.</p> <p>Y: Particularly relevant if combined with another E: Earlier patent document, but published on, or</p> <p>document of the same category. after the filing date.</p> <p>A: Technological background. D: Document cited in the application.</p> <p>O: Non-written disclosure. L: Document cited for other reasons.</p> <p>P: Intermediate document</p> <p>&: Member of the same patent family, corresponding document</p> | | | |